

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21729 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14 Kenichi). 池田秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu); 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06402
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 20 日 (20.09.2000) (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR.
- (30) 優先権データ: 特願平11/267460 1999 年 9 月 21 日 (21.09.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio). 東久洋 (HIGASHI, Hisahiro). 福岡賢一 (FUKUOKA, Kenichi). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE AND ORGANIC LUMINOUS MEDIUM

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機発光媒体

(57) Abstract: An organic EL element comprising a pair of electrodes and, arranged between them, an electroluminescent medium comprising (A) a mono- to tetra-styryl derivative containing an amine moiety and (B) an anthracene derivative having a specific structure; and an electroluminescent medium comprising above (A) and (B) components. The organic EL element is excellent in thermal resistance, has a long life, and can yield a blue luminescence with high efficiency. The electroluminescent medium can be suitably used for manufacturing this organic EL element.

(57) 要約:

耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子、及びこの有機EL素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供する。

(A) アミン含有モノないしテトラスチリル誘導体と、(B) 特定構造のアントラセン誘導体を含む有機発光媒体層を、一対の電極間に挟持させてなる有機EL素子、及び上記(A)成分と(B)成分を含む有機発光媒体である。

WO 01/21729 A1

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機発光媒体

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）及び有機発光媒体に関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子、及び上記有機EL素子に好適に用いられる有機発光媒体に関するものである。

背景技術

電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

このような有機EL素子の実用化に当たっては、屋外や、車搭載などにおける高温環境下での駆動安定性及び保存安定性などが求められている。屋外や、車搭載用機器へ有機EL素子を使用する場合には、一般に75℃高温保存安定性が要

求される。しかしながら、従来の有機EL素子を75℃程度の高温下に保存すると発光色が変化し、発光効率が低下するという問題が生じ、有機EL素子の用途が制限されるのを免れなかった。

このため、特に耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の青色発光素子を得るべく、種々検討が行われてきたが、十分に満足しうるものは得られていないのが実情である。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平11-3782号公報）。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度165 mA/cm<sup>2</sup>において、1650 cd/m<sup>2</sup>の輝度しか得られておらず、効率は1 cd/Aであって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平8-12600号公報）。しかしながら、この技術においても、効率は1～3 cd/A程度で低く、実用化のための改良が求められていた。一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミンなどを添加したものをを用いた長寿命の有機EL素子が提案されている（国際公開94-6157号）。しかしながら、この素子は、半減寿命が1000時間程度であり、さらなる改良が求められていた。

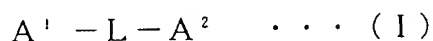
### 発明の開示

本発明は、このような状況下で、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子及びこのEL素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、有機発光媒体が、アミン含有モノないしテトラスチリル誘導体と、特定のアントラセン誘導体とを組み合わせたものであって、この有機発光媒体を含む層を一对の電極間に挟持させてなる有機EL素子は、高耐熱性、長寿命及び高効率であり、かつ青

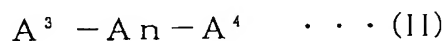
色系発光が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機EL素子であって、上記有機発光媒体層が、(A)アミン含有モノスチリル誘導体、アミン含有ジスチリル誘導体、アミン含有トリスチリル誘導体及びアミン含有テトラスチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物と、(B)一般式(I)



(式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二価の連結基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、及び一般式(II)



(式中、 $A_n$ は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

また、本発明は、(A)アミン含有モノスチリル誘導体、アミン含有ジスチリル誘導体、アミン含有トリスチリル誘導体及びアミン含有テトラスチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物と、(B)前記一般式(I)で表されるアントラセン誘導体、及び前記一般式(II)で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体をも提供するものである。

### 発明を実施するための最良の形態

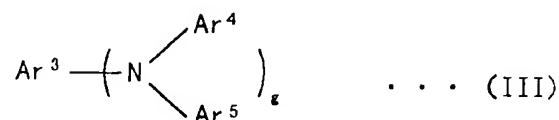
本発明の有機EL素子は、一对の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する構造の素子である。

本発明においては、上記有機発光媒体層には、(A) アミン含有スチリル誘導体と、(B) 特定構造のアントラセン誘導体とを組み合わせたものが用いられる。

上記(A)成分のアミン含有スチリル誘導体は、アミン含有モノスチリル誘導体、アミン含有ジスチリル誘導体、アミン含有トリスチリル誘導体及びアミン含有テトラスチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物である。

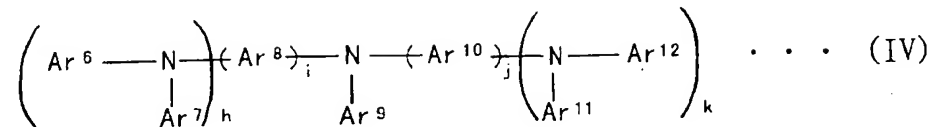
なお、本発明においては、分子中にスチリル基又はスチリレン基を1個有するものをモノスチリル誘導体、2個有するものをジスチリル誘導体、3個有するものをトリスチリル誘導体、4個有するものをテトラスチリル誘導体と言ひ、さらにこれらを総称してスチリル誘導体と呼ぶ。ここで、スチリル基またはスチリレン基とは、置換若しくは無置換のビニル基と芳香族環基が直接結合してなる一価又は二価の基のことである。また、アミン含有とは、少なくとも一つのアミノ基が分子中に含まれていることをいう。

この(A)成分であるアミン含有スチリル誘導体としては、例えば一般式(III)



(式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  及び  $\text{Ar}^5$  は、それぞれ独立に炭素数6～40の置換若しくは無置換の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含み、 $g$  は1～4の整数を示すが、スチリル基の合計の数は1～4である。)

で表されるアミン含有スチリル誘導体、あるいは一般式(IV)



(式中、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 及び $\text{Ar}^{12}$ は、それぞれ独立に炭素数6～40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^8$ 及び $\text{Ar}^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数6～40の置換若しくは無置換の二価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^{12}$ の少なくとも一つはスチリル基又はスチリレン基を含み、 $h$ 及び $k$ は、それぞれ0～2の整数、 $i$ 及び $j$ は、それぞれ1～2の整数を示すが、スチリル基及びスチリレン基の合計の数は1～4である。)

で表されるアミン含有スチリル誘導体を挙げることができる。

上記一般式(III)及び(IV)において、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 及び $\text{Ar}^{12}$ で示される炭素数6～40の一価の芳香族基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、フラニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

一般式(III)において、 $\text{Ar}^3$ が二価の芳香族基である場合は、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、コロニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フラニレン基、チエニレン基、フルオレニレン基などが挙げられる。一般式(III)において、 $\text{Ar}^3$ が三価以上であるときは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、ビフェニル、ターフェニル、フラン、チオフェン、フルオレン等により形成された残基が挙げられる。

また、一般式(IV)において、 $\text{Ar}^8$ 及び $\text{Ar}^{10}$ で示される炭素数6～40の二価の芳香族基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、コロニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フラニレン基、チエニレン基、フルオレニレン基などが挙げられる。

。

さらに、上記一般式 (III) 及び (IV) において、上記炭素数 6 ~ 40 の一価又は二価の芳香族基の別の例としては、スチルベン、ジスチリルアリーレン、トリスチリルアリーレン、テトラスチリルアリーレンの一価又は二価の残基を挙げることができる。

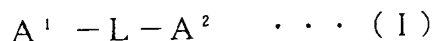
上記芳香族基が置換基を有する場合、その置換基としては、例えば炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 18 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 18 のアラルキルオキシ基、炭素数 5 ~ 16 のアリール基で置換されたアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のエステル基、ハロゲン原子などが挙げられる。ここで、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基などが挙げられ、また、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 5 ~ 18 のアリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基などが、炭素数 7 ~ 18 のアラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ナフチルメトキシ基などが、炭素数 5 ~ 16 のアリール基で置換されたアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基などが、炭素数 1 ~ 6 のエステル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基などが、ハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

。また本発明におけるアリール基としては、スチリルフェニル、スチリルビフェニル、スチリルナフチルなどのアルケニルアリール基も含まれる。

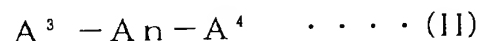
本発明においては、この（Ａ）成分のアミン含有スチリル誘導体は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において、有機発光媒体層に用いられる（Ｂ）成分のアントラセン誘導体は、一般式（Ｉ）



（式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、 $L$  は単結合又は二価の連結基を示す。）

で表されるアントラセン誘導体、あるいは一般式（II）



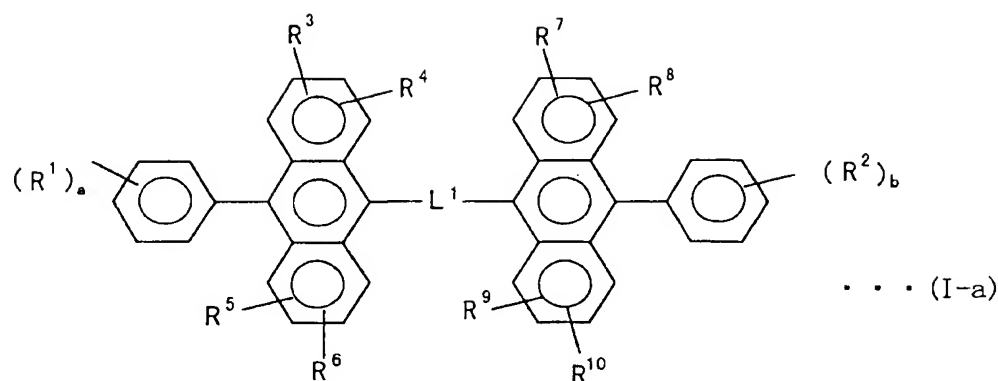
（式中、 $A_n$  は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数 12 以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよい。）

で表されるアントラセン誘導体である。

上記一般式（Ｉ）及び（II）における各基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記の一般式（III）及び（IV）において説明した置換基と同じものを挙げることができる。

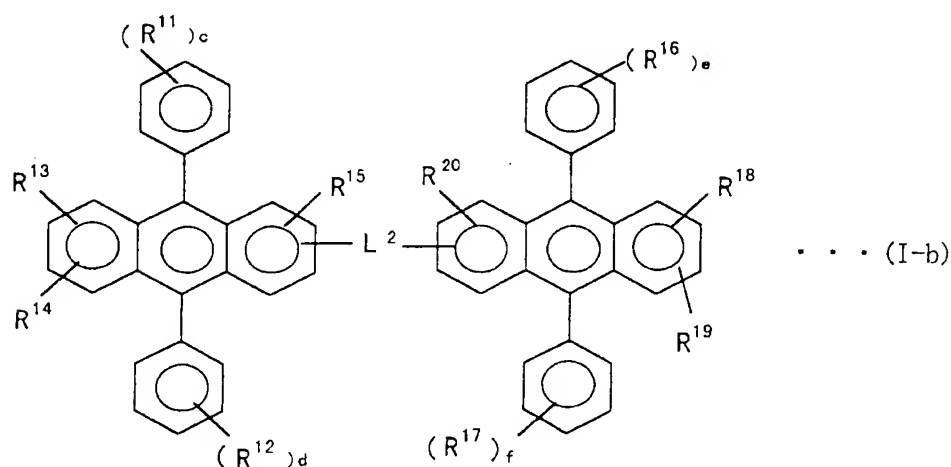
一般式（Ｉ）で表されるアントラセン誘導体としては、例えば一般式（I-a）





(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子，アルキル基，シクロアルキル基，置換しても良いアリール基，アルコキシ基，アリーロキシ基，アルキルアミノ基，アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 $a$ 及び $b$ は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^1$  同士又は $R^2$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^1$  同士又は $R^2$  同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^3$  と $R^4$ ， $R^5$  と $R^6$ ， $R^7$  と $R^8$ ， $R^9$  と $R^{10}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^1$  は単結合又は—O—，—S—，—N(R)—(Rはアルキル基又は置換しても良いアリール基である) 又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I-b)



(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 $c, d, e$ 及び $f$ は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{18}$ と $R^{19}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^2$ は単結合又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ ( $R$ はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

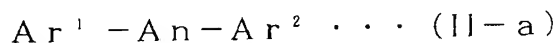
で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

なお、ここで置換しても良いとは、置換又は無置換を意味する。

上記一般式(I-a)及び(I-b)において、 $R^1 \sim R^{20}$ の内のアルキル基としては炭素数1～6のものが、シクロアルキル基としては炭素数3～6のものが、アリール基としては炭素数5～18のものが、アルコキシ基としては炭素数1～6のものが、アリーロキシ基としては炭素数5～18のものが、アリールアミノ基としては炭素数5～16のアリール基で置換されたアミノ基が、複素環式基としてはトリアゾール基、オキサジアゾール基、キノキサリン基、フラニル基やチエニル基などが好ましく挙げられる。

また、 $L^1$ 及び $L^2$ の内の $-N(R)-$ における $R$ で示されるアルキル基としては炭素数1～6のものが、アリール基としては炭素数5～18のものが好ましい。

一方、前記一般式(II)で表されるアントラセン誘導体としては、例えば一般式(II-a)



(式中、 $An$ は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のナフタレン、フェナントレ

ン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、N-アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアンアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基を示す。)

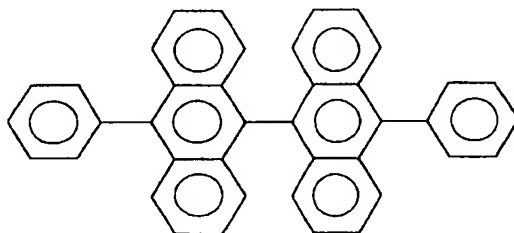
で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

上記一般式 (II-a) における  $A_n$ 、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が置換基を有する場合、その置換基としては、一般式 (III) 及び (IV) において説明した置換基と同じものを挙げることができる。

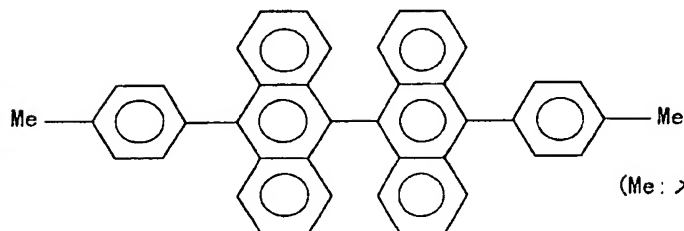
本発明においては、この (B) 成分のアントラセン誘導体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記一般式 (I-a) で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

EM1

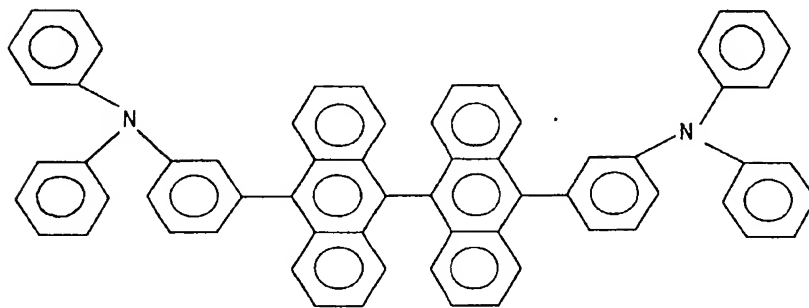


EM2

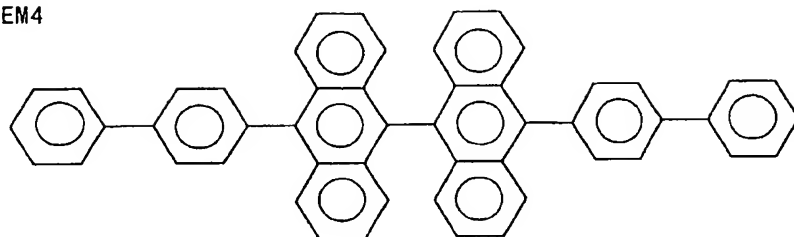


(Me: メチル基, 以下同様)

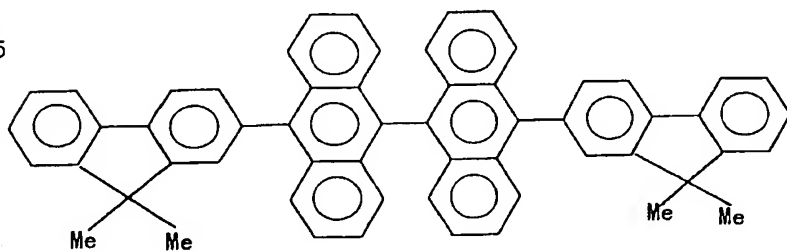
EM3



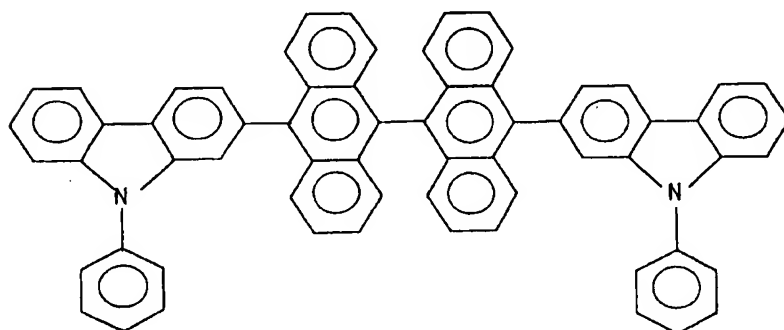
EM4



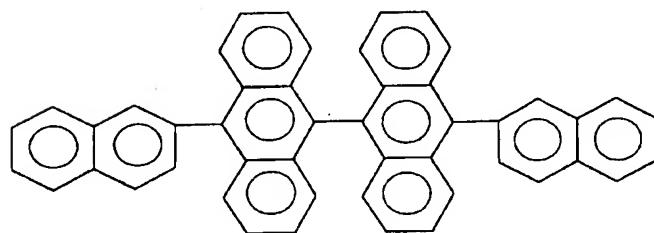
EM5



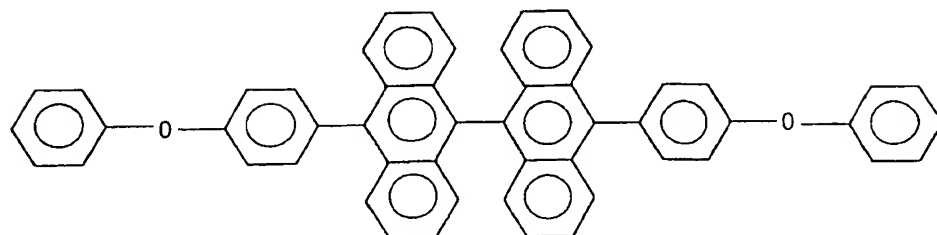
EM6

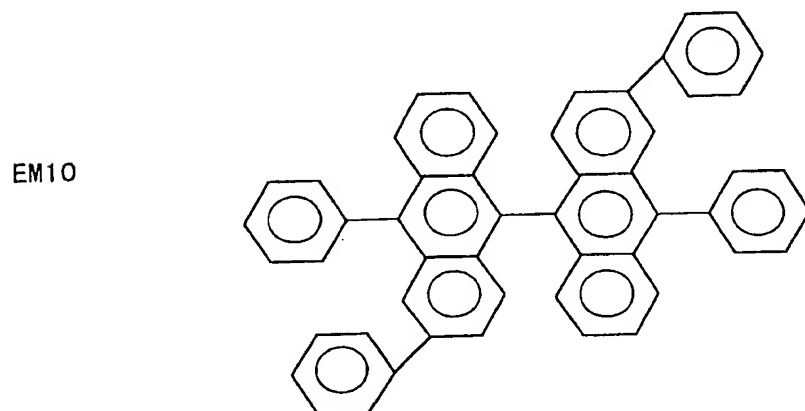
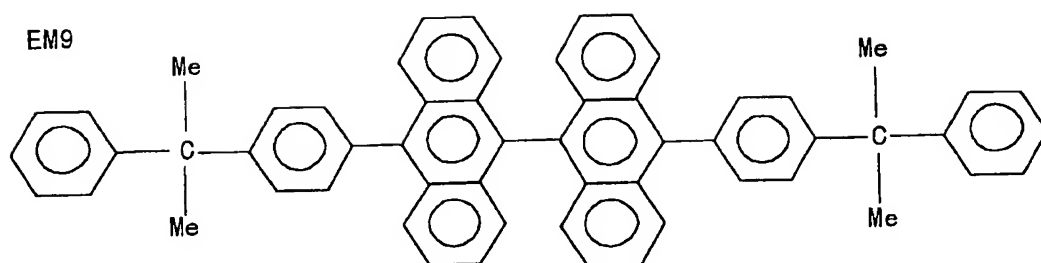


EM7

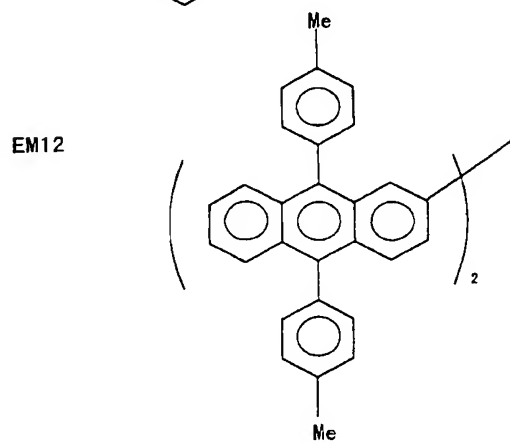
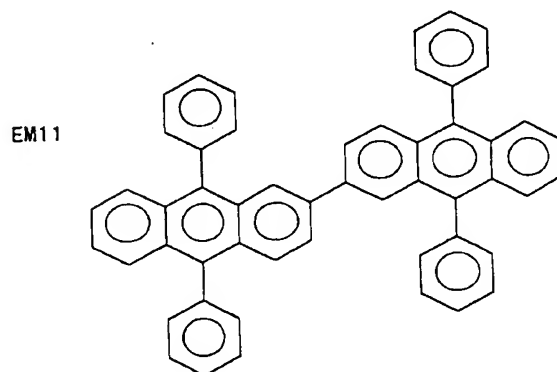


EM8

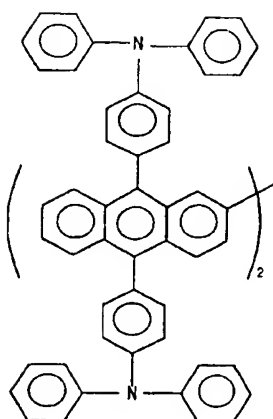




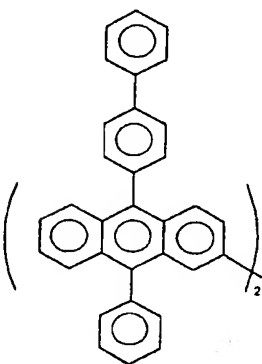
前記一般式（I - b）で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。



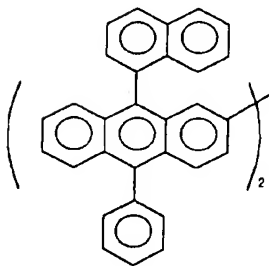
EM13



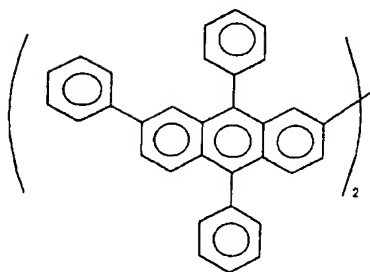
EM14



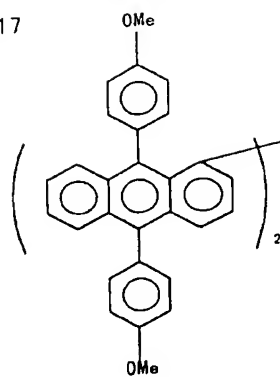
EM15



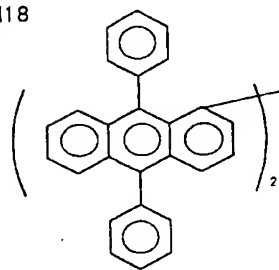
EM16



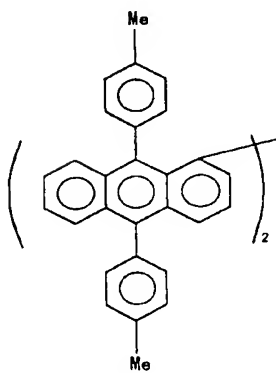
EM17



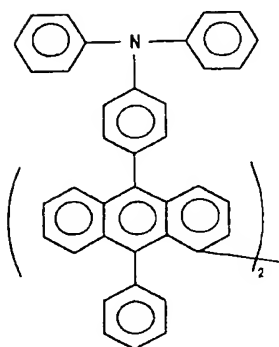
EM18



EM19

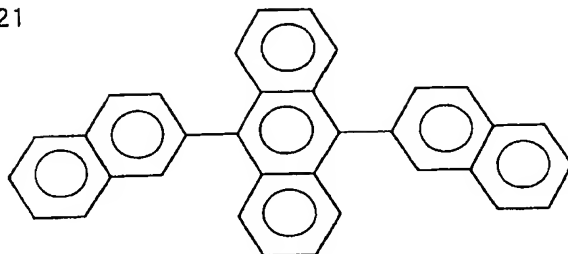


EM20

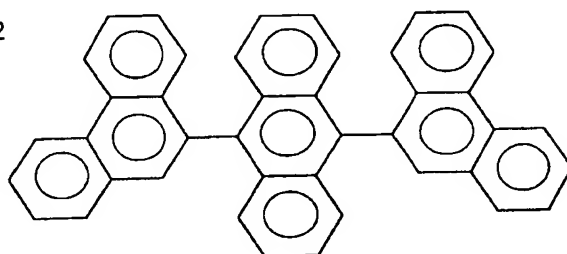


前記一般式 (I1-a) で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

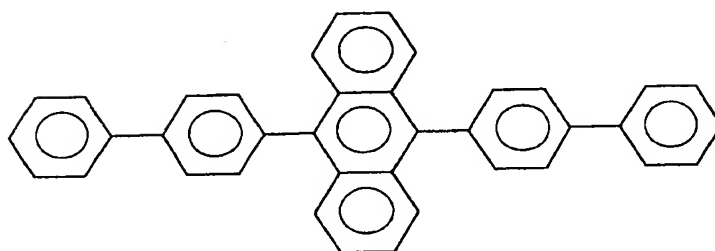
EM21



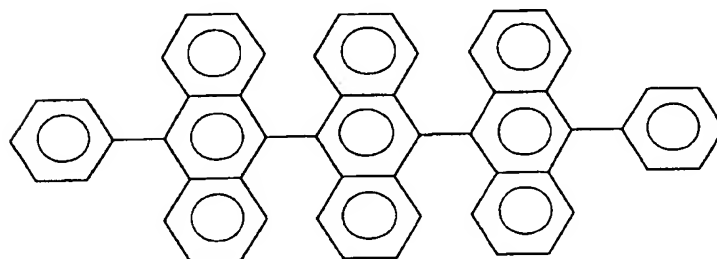
EM22



EM23

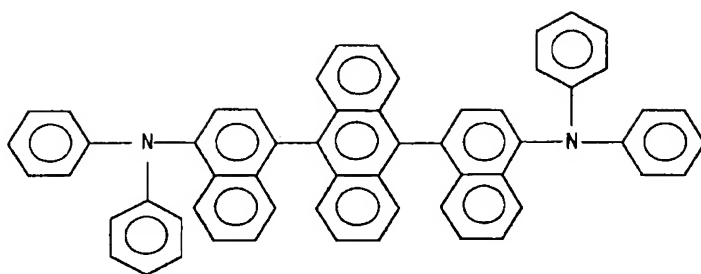


EM24

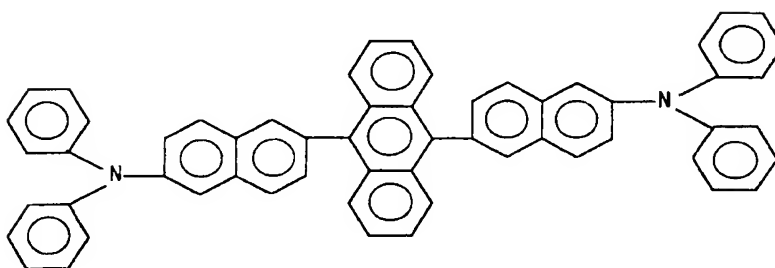




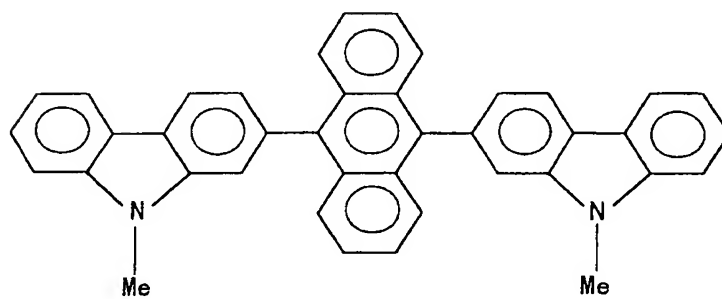
EM25



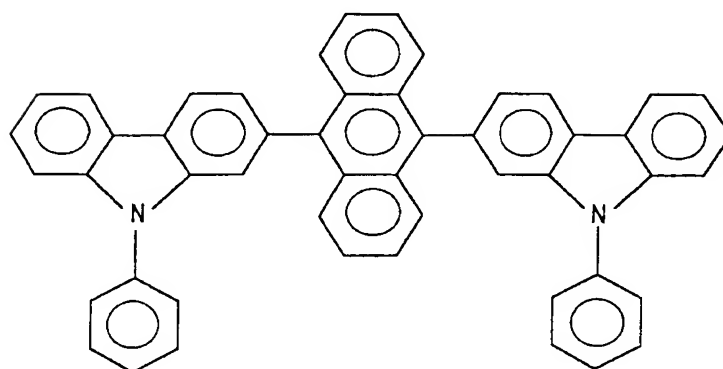
EM26



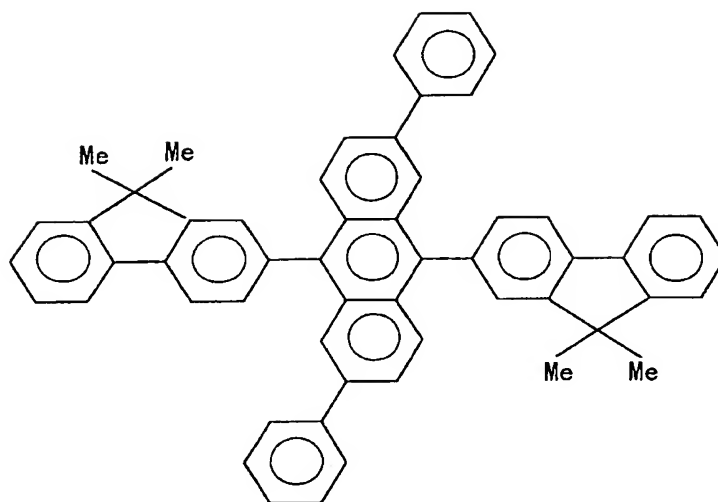
EM27



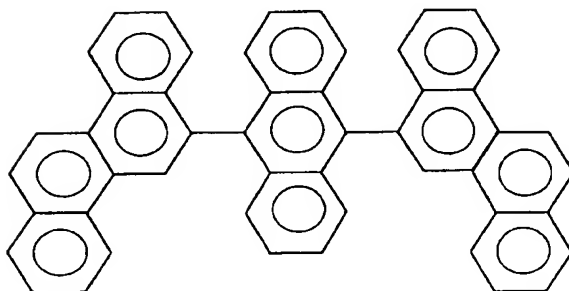
EM28



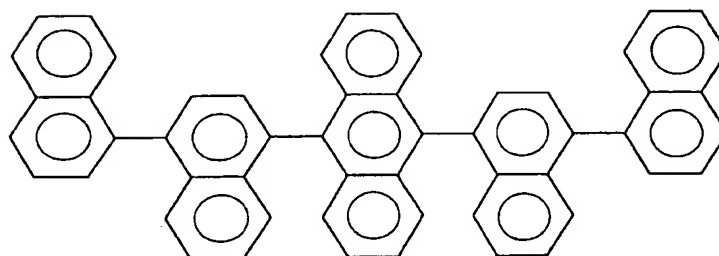
EM29



EM30



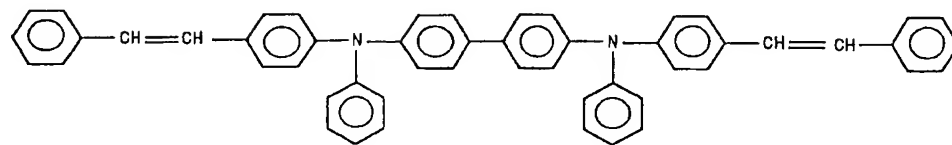
EM31



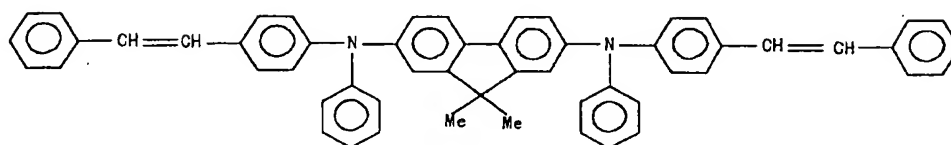
前記一般式 (III) で表されるアミン含有スチリル誘導体の具体例を以下に示す

o

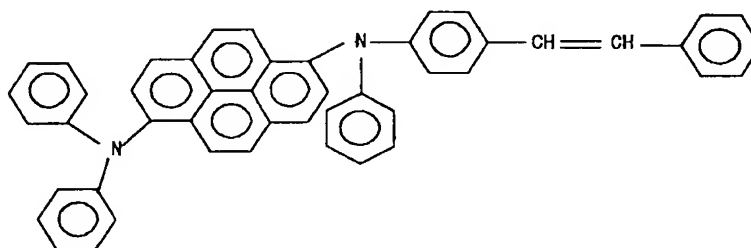
EM32



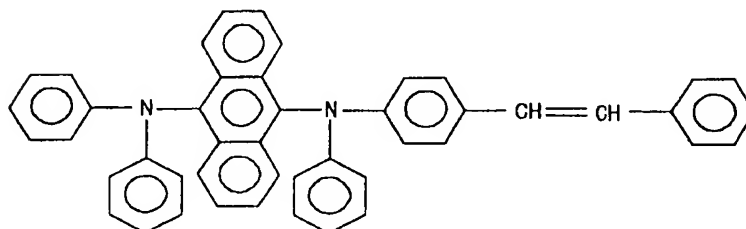
EM33



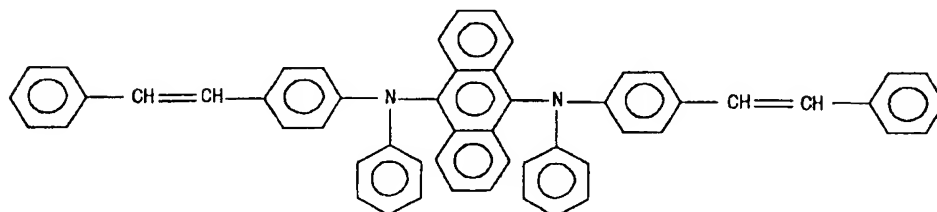
EM34



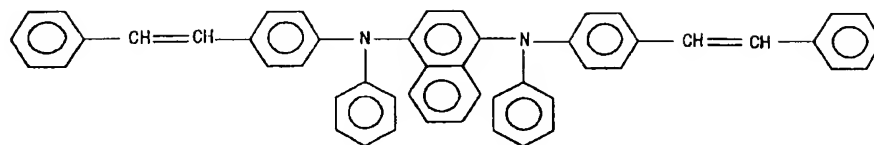
EM35



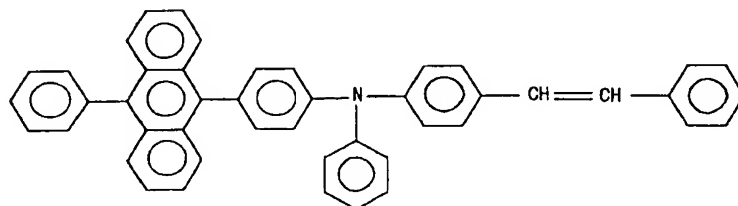
EM36



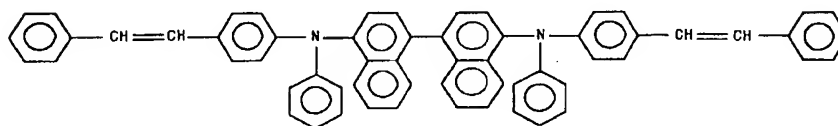
EM37



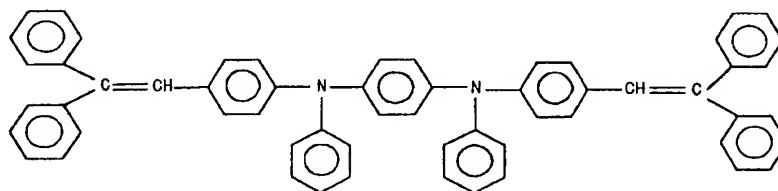
EM38



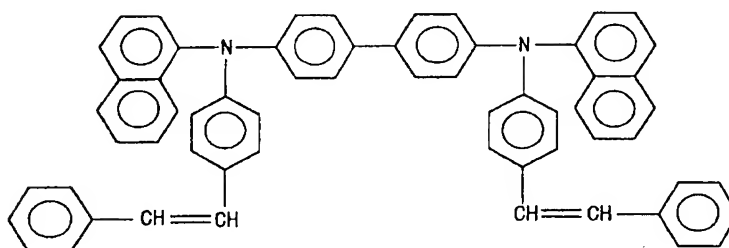
EM39



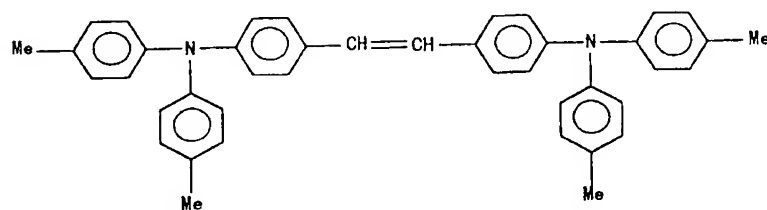
EM40



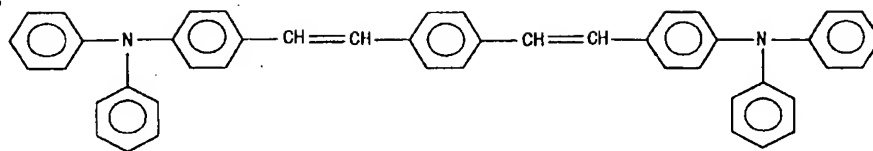
EM41



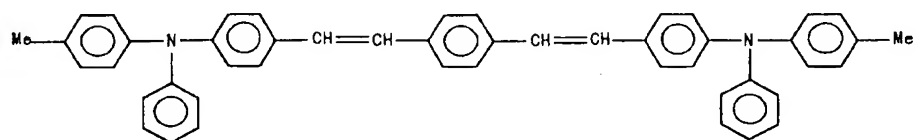
EM42



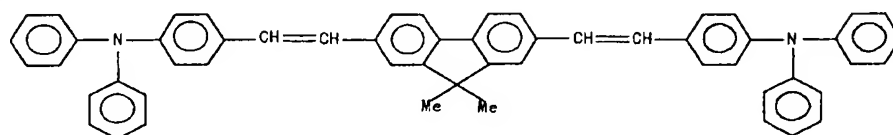
EM43



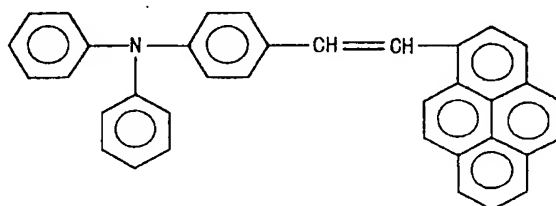
EM44



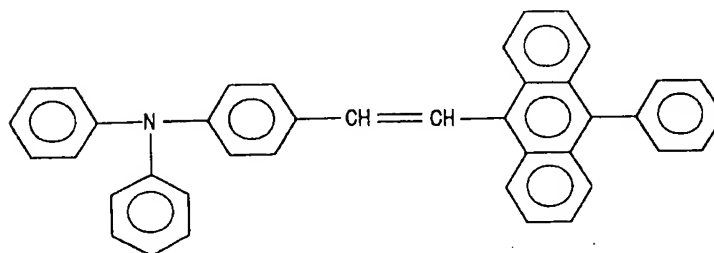
EM45



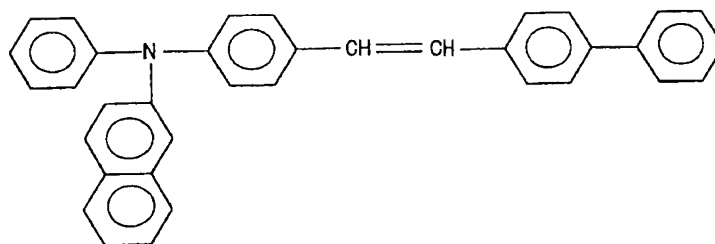
EM46



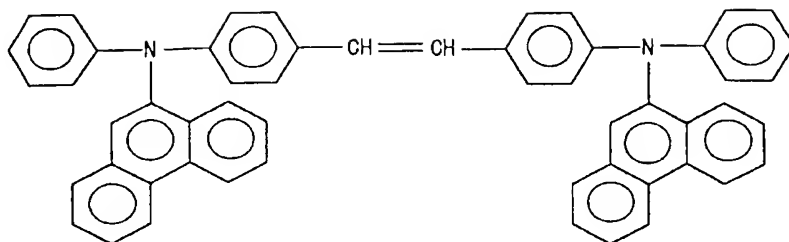
EM47



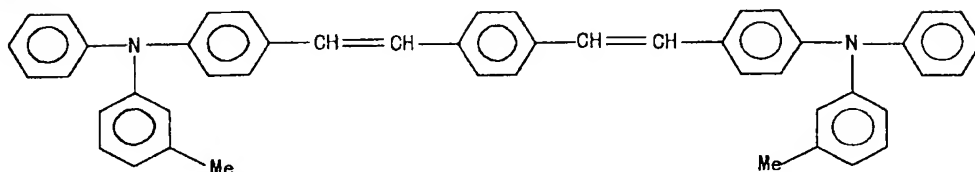
EM48



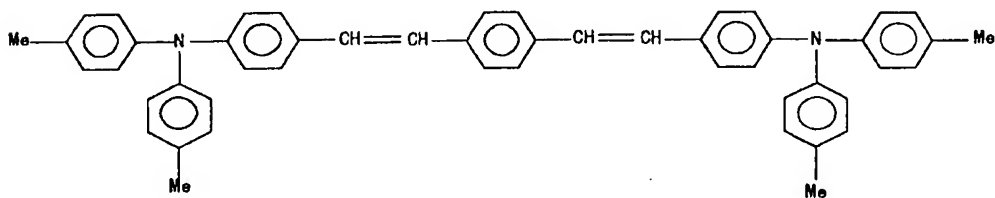
EM49



EM50

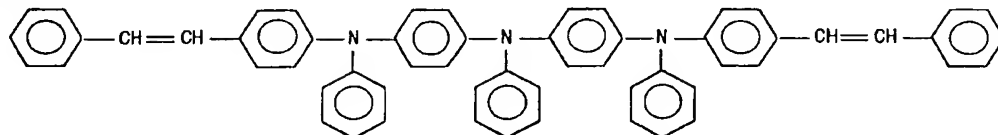


EM51

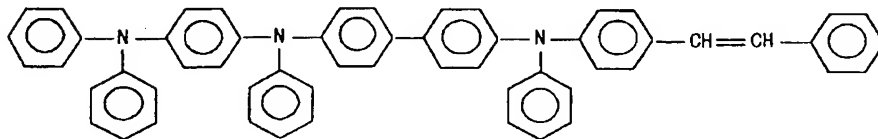


前記一般式 (IV) で表されるアミン含有スチリル誘導体の具体例を以下に示す。

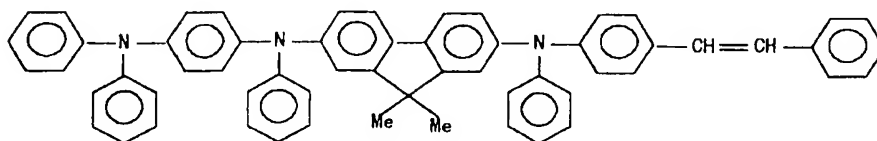
EM52



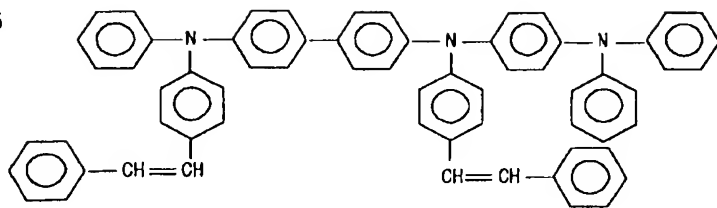
EM53



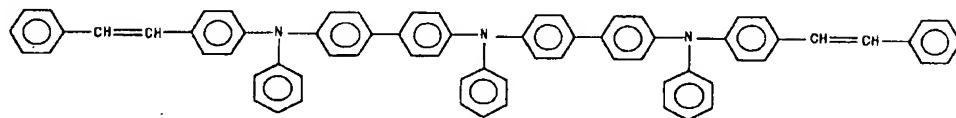
EM54



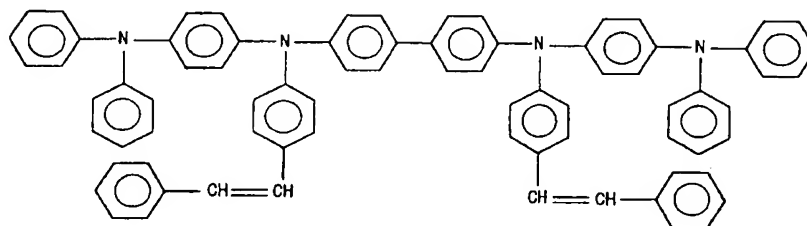
EM55



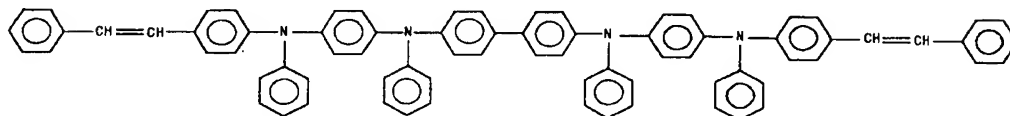
EM56



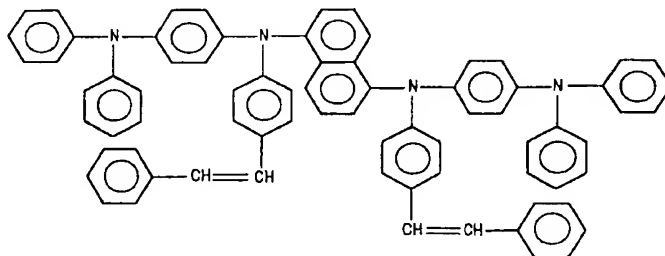
EM57



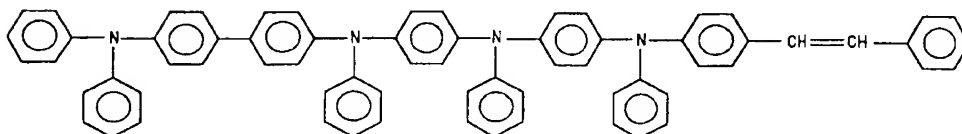
EM58



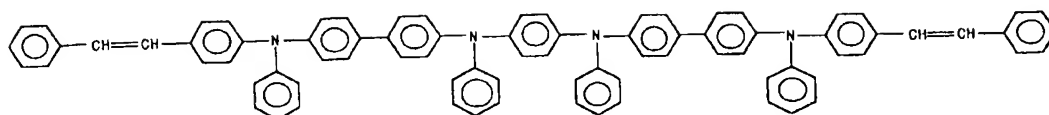
EM59



EM60



EM61



本発明においては、有機発光媒体層における前記（Ａ）成分のアミン含有スチリル誘導体と前記（Ｂ）成分のアントラセン誘導体との含有割合は、重量比１：９９～９９：１の範囲で、使用する化合物の種類などに応じて適宜選定するのが有利である。特に、（Ａ）成分化合物は正孔輸送性を有し、一方（Ｂ）成分化合物は電子輸送性を有することを考慮して、得られる素子の寿命と効率が最も良好となるように選定するのが望ましい。また、重量比を適宜選定することで低電圧化も可能となる。

一般に、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の好ましい割合は２：９８～９：９１の範囲であり、特に３：９７～５：９５の範囲が好適である。この範囲で特に高い効率が得られる。一方、低電圧化を所望するときは、１０：９０～８０：２０の範囲が好ましい。

この有機発光媒体層の厚さとしては、５～２００ｎｍの範囲が好ましく、特に素子の印加電圧を非常に低くしうることから、１０～４０ｎｍの範囲が好適である。

このように、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を組み合わせることで有機発光媒体層に用いることにより、（Ｂ）成分単独使用の場合に比べて、効率が３～５倍程度高くなると共に、寿命も少なくとも３倍以上、最適化すれば１０倍以上に長くすることができる。

さらに、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を組み合わせることにより、有機発光媒体層がより非晶質性となって、安定性が向上し、耐熱性に優れるものになる。（Ｂ）成分の化合物としては、ガラス転移点が１１０℃以上のものが好ましく、一方、（Ａ）成分の化合物としては、ガラス転移点が７０℃以上のものが好ましい。こ



のようなガラス転移点を有する化合物を混合することにより、有機発光媒体層のガラス転移点を 90℃以上にすることができ、85℃、500時間以上の保存耐熱性を得ることが可能となる。

本発明の有機EL素子は、一对の電極の間に、前記の(A)成分と(B)成分との組み合わせを含む有機発光媒体層(以下、発光媒体層と略記する)を挟持させてなるものであるが、該電極とこの発光媒体層の間に種々の中間層を介在させるのが好ましい。この中間層としては、例えば正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層などが挙げられる。これらは、有機、無機の種々の化合物が知られている。

このような有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- ①陽極／発光媒体層／陰極
- ②陽極／正孔注入層／発光媒体層／陰極
- ③陽極／発光媒体層／電子注入層／陰極
- ④陽極／正孔注入層／発光媒体層／電子注入層／陰極
- ⑤陽極／有機半導体層／発光媒体層／陰極
- ⑥陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光媒体層／陰極
- ⑦陽極／有機半導体層／発光媒体層／付着改善層／陰極
- ⑧陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光媒体層／電子注入層／陰極

などを挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

この有機EL素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウ

ムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

次に、上記の陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属，CuI，ITO（インジウムチンオキシド）， $\text{SnO}_2$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{In-Zn-O}$ などの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

次に、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム，ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム，リチウム，マグネシウム・銀合金，アルミニウム/酸化アルミニウム， $\text{Al/Li}_2\text{O}$ ， $\text{Al/LiO}_2$ ， $\text{Al/LiF}$ ，アルミニウム・リチウム合金，インジウム，希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光媒体層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～200 nmである。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある。）を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

上記カルコゲナイドとしては、例えば $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ )、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiAlON}$ などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ などが好ましく挙げられる。

本発明の有機EL素子においては、前記（A）成分と（B）成分との使用割合によって、発光媒体層の電子輸送性及び正孔輸送性共に良好となり、前記した正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層などの中間層を省略することが可能となる。該表面層は、この場合においても設けることが可能であり、好ましい。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

本発明の有機EL素子においては、発光媒体層は、

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

この発光媒体層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光媒体層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光媒体層を形成することができる。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光媒体層に、前記（A）成分及び（B）成分以外の他の公知の有機発光媒体を含有させてもよく、また、本発明に係る化合物を含む発光媒体層に、他の公知の有機発光媒体を含む発光媒体層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光媒体層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光媒体層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている

公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5  $\mu$ mである。

次に、電子注入層は、発光媒体層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光媒体層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光媒体層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1  $\mu$ m以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注

入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度  $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度  $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、この正孔注入層上に発光媒体層を設ける。この発光媒体層の形成も、本発明に係る有機発光媒体を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により、有機発光媒体を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光媒体層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は  $10 \sim 40 \text{ nm}$  の範囲が好ましい。

次に、この発光媒体層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光媒体層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光媒体層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

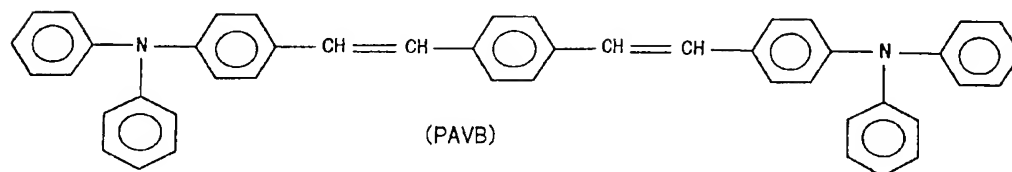
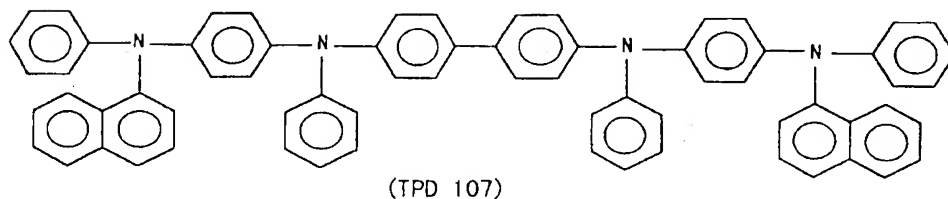
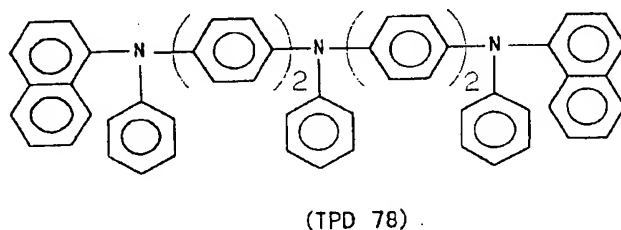
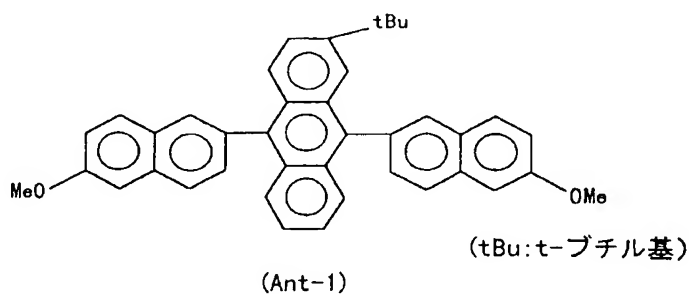
この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、 $3 \sim 40 \text{ V}$  の電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

本発明はまた、前記（A）成分と、前記（B）成分を含む有機発光媒体をも提供するものである。この有機発光媒体は、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子に好適に用いられる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

公知の文献に従い、下記化合物Ant-1, TPD 78, TPD 107及びPAVBを合成し、精製した。



25×75×1.1mmサイズのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄を行ったのち、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。

まず、TPD107を60nmの厚さに蒸着したのち、その上にTPD78を20nmの厚さに蒸着した。次いでAnt-1とPAVBとを、重量比40:3で同時蒸着し、厚さ30nmの発光媒体層を形成した。

次に、Alq(8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体)を20nmの厚さに蒸着した。TPD107, TPD78, Ant-1/PAVB及びAlqは、それぞれ正孔注入層、正孔輸送層、発光媒体層及び電子注入層である。

次に、LiFを0.3nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを100nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

次に、この素子について、通電試験を行ったところ、電圧5V、電流密度1.05mA/cm<sup>2</sup>にて、110cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られ、効率は10.4cd/Aであった。

電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は1100時間であった。

#### 実施例2～16

実施例1において、発光媒体層を、第1表に示す種類の化合物Aと化合物Bを第1表に示す割合で用いて形成した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子の性能を第1表に示す。



第 1 表-1

		有機発光媒体層			電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
		(A) 成分	(B) 成分	(A):(B)[重量比]		
実 施 例	2	EM43	EM22	3:40	6	4.25
	3	EM44	EM22	3:30	6	3.79
	4	EM50	EM25	6:30	6	6.25
	5	EM51	EM28	8:40	6	7.02
	6	EM43	EM2	2:40	6	3.80
	7	EM44	EM4	3:20	6	4.90
	8	EM50	EM7	4:30	6	5.20
	9	EM51	EM9	2:98	6	7.20
	10	EM32	EM27	3:40	6	6.20
	11	EM36	EM27	3:30	6	7.50
	12	EM39	EM27	6:30	6	6.50
	13	EM39	EM7	8:40	6	7.48
	14	EM44	EM7	2:40	6	4.92
	15	EM52	EM7	2:98	6	5.64
	16	EM53	EM7	2:40	6	3.82

第 1 表-2

		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (cd/A)	10mA/cm <sup>2</sup> の定電流 駆動での半減寿命 (h r)
実 施 例	2	4 1 0	9. 6	1 3 5 0
	3	3 9 0	10. 2	1 4 0 0
	4	5 5 0	8. 8	8 5 0
	5	6 2 0	8. 8	1 1 0 0
	6	4 3 0	11. 3	2 1 0 0
	7	5 1 0	10. 4	2 4 0 0
	8	4 9 0	9. 4	1 8 0 0
	9	6 5 0	9. 0	1 3 0 0
	10	4 8 0	7. 7	1 1 0 0
	11	6 5 0	8. 7	9 2 0
	12	6 0 0	9. 2	8 7 0
	13	8 1 0	10. 8	2 2 0 0
	14	6 5 0	13. 2	2 1 0 0
	15	6 0 0	10. 6	1 9 0 0
	16	4 3 0	11. 3	1 4 0 0

## 実施例 1 7

実施例 1 と同様に素子を作製した。但し、発光媒体層として E M 4 3 と E M 2 の重量比 3 : 3 0 の混合層を用い、さらに陰極を L i F / A l のかわりとして A l q : C s / A l を用いた。A l q : C s は電子伝達化合物である A l q と還元性ドーパントである C s 金属のモル比 1 : 1 の混合層である。電圧 4. 5 V、電流密度 1. 0 3 mA / c m<sup>2</sup> にて 1 2 0 c d / m<sup>2</sup> の青色発光が得られた。低電圧の印加が可能となり、効率は、11. 7 c d / A と高かった。1 0 mA / c m<sup>2</sup> の定電流駆動の寿命は 2 2 0 0 時間であった。

### 実施例 18

実施例 1 と同様に素子を作製した。但し、発光媒体層の (A) 成分として EM 37、(B) 成分として EM 21 を用い重量比 2 : 3 とした。電圧 5 V で、 $3.25 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、効率  $4.9 \text{ cd/A}$  の青色発光が得られた。電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  の直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 3200 時間と長かった。(A) 成分を増やすことにより、さらに低電圧化が可能となった。

### 比較例 1

実施例 1 において、アミン含有スチリル誘導体である PAVB を同時蒸着しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この素子の性能を評価したところ、電圧 5 V で  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れたが、輝度は  $2.2 \text{ cd/m}^2$  しか得られず、効率は  $2.75 \text{ cd/A}$  であった。したがって、実施例 1 の効率は、比較例 1 の 3.8 倍であった。また、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 200 時間であり、短かった。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機 EL 素子を提供することができる。

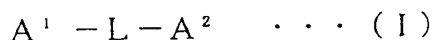
この有機 EL 素子は、各種表示装置の発光素子として好適に用いられる。

## 請求の範囲

1. 一对の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層

を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記有機発光媒体層が、

(A) アミン含有モノスチリル誘導体、アミン含有ジスチリル誘導体、アミン含有トリスチリル誘導体及びアミン含有テトラスチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物と、(B) 一般式 (I)



(式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $L$  は単結合又は二価の連結基を示す。)

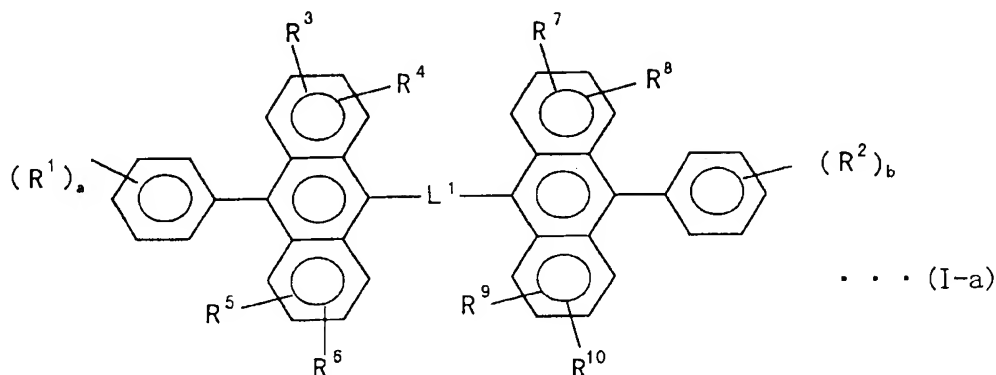
で表されるアントラセン誘導体、及び一般式 (II)



(式中、 $A_n$  は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数 12 以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

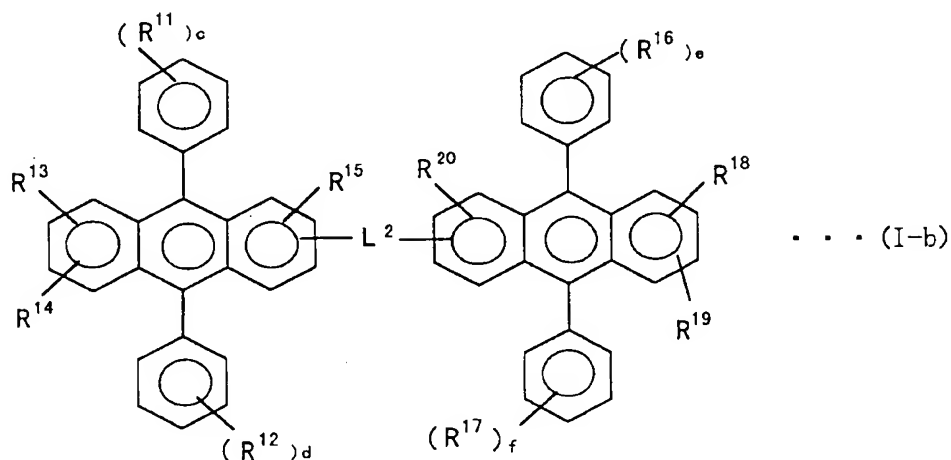
で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. (B) 成分の一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I-a)



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子，アルキル基，シクロアルキル基，置換しても良いアリール基，アルコキシル基，アリーロキシ基，アルキルアミノ基，アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 $a$ 及び $b$ は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^1$ 同士又は $R^2$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^1$ 同士または $R^2$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^3$ と $R^4$ ， $R^5$ と $R^6$ ， $R^7$ と $R^8$ ， $R^9$ と $R^{10}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^1$ は単結合又は—O—，—S—，—N(R)—(Rはアルキル基又は置換しても良いアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、又は一般式(I-b)

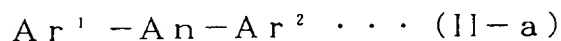


(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子，アルキル基，シクロアルキル基，アリール基，アルコキシル基，アリーロキシ基，アルキルアミノ基，アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 $c$ ， $d$ ， $e$ 及び $f$ は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^{11}$ 同士， $R^{12}$ 同士， $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^{11}$ 同士， $R^{12}$ 同士， $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ ， $R^{18}$ と $R^{19}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^2$ は単結合又は—O—，—S—，—N(R)—(Rはアルキル基又は置換しても良いアリ

ール基である)又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

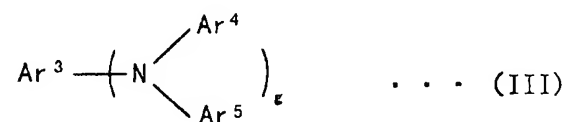
3. (B)成分の一般式(II)で表されるアントラセン誘導体が、一般式(II-a)



(式中、Anは置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、N-アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基を示す。)

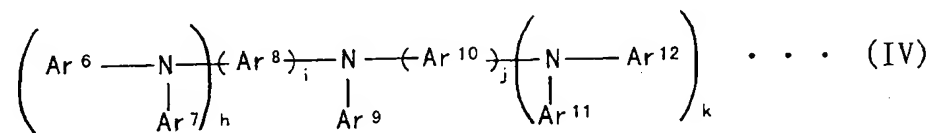
で表されるアントラセン誘導体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. (A)成分が、一般式(III)



(式中、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>及びAr<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数6～40の置換若しくは無置換の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含み、gは1～4の整数を示すが、スチリル基の合計の数は1～4である。)

で表されるアミン含有スチリル誘導体、及び一般式(IV)



(式中、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>11</sup>及びAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に炭素数

6 ~ 40 の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 $Ar^8$  及び  $Ar^{10}$  は、それぞれ独立に炭素数 6 ~ 40 の置換若しくは無置換の二価の芳香族基を示し、 $Ar^6 \sim Ar^{12}$  の少なくとも一つはスチリル基又はスチリレン基を含み、 $h$  及び  $k$  は、それぞれ 0 ~ 2 の整数、 $i$  及び  $j$  は、それぞれ 1 ~ 2 の整数を示すが、スチリル基及びスチリレン基の合計の数は 1 ~ 4 である。）

で表されるアミン含有スチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 有機発光媒体層が、(A) 成分と (B) 成分を、重量比 2 : 98 ~ 9 : 91 の割合で含む請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 一对の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置する請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 一对の電極の少なくとも一方の表面に、還元性ドーパントと有機物の混合領域又は酸化性ドーパントと有機物の混合領域を配置することを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 有機発光媒体層が、厚さ 10 ~ 400 nm のものである請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. (A) アミン含有モノスチリル誘導体、アミン含有ジスチリル誘導体、アミン含有トリスチリル誘導体及びアミン含有テトラスチリル誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物と、(B) 一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体及び一般式 (II) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 836366, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 April, 1998 (15.04.98) & JP, 10-110163, A	1-9
P, X	JP, 2000-164363, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00) (Family: none)	1-9
A	JP, 11-74079, A (NEC Corporation), 16 March, 1999 (16.03.99) (Family: none)	1-9
A	US, 5635308, A (TDK Corporation), 03 June, 1997 (03.06.97) & EP, 681019, A2 & JP, 8-12600, A	1-9
A	JP, 9-268284, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97) (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 December, 2000 (06.12.00)

Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 836366, A1 (IDEMITSU KOSAN CO. LTD.) 15. 4月. 1998 (15. 04. 98) & JP, 10-110163, A	1 ~ 9
P, X	JP, 2000-164363, A (出光興産株式会社) 16. 6月. 2000 (16. 06. 00) (ファミリーなし)	1 ~ 9
A	JP, 11-74079, A (日本電気株式会社) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99) (ファミリーなし)	1 ~ 9
A	US, 5635308, A (TDK CO. LTD.) 3. 6月. 1997 (03. 06. 97) & EP, 681019, A2 & JP, 8-12600, A	1 ~ 9
A	JP, 9-268284, A (東洋インキ製造株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) (ファミリーなし)	1 ~ 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

印

4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483